

(19)日本国特許庁 (J P)

# (12)特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

## 第2628595号

(45)発行日 平成9年(1997)7月9日

(24)登録日 平成9年(1997)4月18日

(51)Int. Cl. <sup>6</sup>

識別記号

F I

C23C 16/26

C23C 16/26

16/02

16/02

16/50

16/50

C30B 29/04

C30B 29/04

D

Q

発明の数 1 (全 3 頁)

(21)出願番号 特願昭62-94301

(22)出願日 昭和62年(1987)4月18日

(65)公開番号 特開昭63-262467

(43)公開日 昭和63年(1988)10月28日

(73)特許権者 999999999

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72)発明者 土居 陽

伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気

工業株式会社伊丹製作所内

(74)代理人 弁理士 越場 隆 (外1名)

審査官 吉水 純子

(56)参考文献 特開 昭61-104078 (J P, A)

特開 昭61-106494 (J P, A)

特開 昭63-166733 (J P, A)

特開 昭62-202898 (J P, A)

(54)【発明の名称】硬質ダイヤモンド状カーボン膜を密着良く形成する方法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】金属基材の表面に厚さが10nm~100 $\mu$ mであるCo、Ni、Coの合金またはNiの合金の層を形成し、該金属または合金の層の表面に高周波プラズマCVD法により硬質ダイヤモンド状カーボン膜を形成することを特徴とする金属基材の表面処理方法。

【請求項2】上記金属または合金層が電解法、無電解法または蒸着法によって形成されることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の金属基材の表面処理方法。

【請求項3】上記硬質ダイヤモンド状カーボン膜を炭化水素及び水素を含む混合ガスを使用して形成することを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項に記載の金属基材の表面処理方法。

【請求項4】上記炭化水素としてメタンまたはアセチレンを用いることを特徴とする特許請求の範囲第3項に記

2

載の金属基材の表面処理方法。

【請求項5】上記硬質ダイヤモンド状カーボン膜を形成する際に、基材温度を50~1,000℃とすることを特徴とする特許請求の範囲第1項~第4項のいずれか1項に記載の金属基材の表面処理方法。

【請求項6】上記硬質ダイヤモンド状カーボン膜を形成する際に、基材温度を200~750℃とすることを特徴とする特許請求の範囲第5項に記載の金属基材の表面処理方法。

【発明の詳細な説明】

産業上の利用分野

本発明は、金属基材の表面改質法に関するものであって、金属に耐摩耗性、耐蝕性、装飾性などを付与する方法に関するものである。

従来の技術

金属基材の表面に硬質ダイヤモンド状カーボン膜を被覆することにより、金属基材の各種特性を向上させることができるが、金属基材の表面に直接ダイヤモンド状カーボン膜を形成させると密着性が悪く、剥離しやすい欠点があった。

そこで、密着性の良い硬質ダイヤモンド状カーボン膜を金属基材の表面に被覆する手法として、例えば特公開 56-6920号公報に示されるように、予めシリコンまたはシリコン化合物を金属基材表面に蒸着被覆した後に硬質ダイヤモンド状カーボンを蒸着する方法が提案されて

いる。

発明が解決すべき問題点

シリコンまたはシリコン化合物は一般に数百～1000℃以上の高温下で蒸着するため、金属基材が熱変形を起こしたり、強度が著しく劣化することがあり、また、金属基材の形状および性状もシリコン、シリコン化合物の蒸着に適したものでなければならぬという制限があった。

したがって、硬質ダイヤモンド状カーボン膜による表面処理は金属に優れた耐摩耗性、耐蝕性、装飾性などを付与する有効な方法でありながら既存の技術では応用範囲が限られていた。

問題点を解決するための手段

上記した問題点を解決するために、本発明者等は下地処理層に注目し、各種の実験を行ったところ、下地処理層としてCo、またはNiまたはその合金の層を形成し、該金属または合金層の上にCVD法により、硬質ダイヤモンド状カーボン膜を形成させることにより、従来の方法より優れた密着性を示す硬質ダイヤモンド状カーボン膜による金属基材の表面処理を行うことができた。

該金属または合金層を形成させるには、電解法あるいは無電解法によるメッキ、蒸着法によるメッキのいずれでもよく、これらの方法はシリコンまたはシリコン化合物層を形成する場合に比べ、高温における処理を伴わず、該金属または合金層と金属基材との密着性が良いため、金属基材の形状、性状が制限されず、コストも低くなる。

ダイヤモンド状構造を有するカーボンの層を金属基材などの表面に形成させる方法には、各種のCVD法、PVD法があるが、金属基材に対する悪影響が少ないこと、コストが低いこと、生産効率が高いことなどから、炭化水素及び水素の混合ガスを用いた高周波プラズマCVD法が好ましい。

本発明の特徴である下地処理層の金属または合金層の厚さは10nm～100μmであることを有する。10nm以下では、ダイヤモンド状カーボン膜の密着性が改善できず、100μm以上では該金属または合金層が金属基材から剥離しやすくなる為、上記範囲内とすることが好ましい。

上記範囲内であれば、該金属または合金層を形成させる方法は電解法または無電解法による湿式メッキ法、蒸

着法のいずれも利用することが可能である。

硬質ダイヤモンド状カーボン膜を上記下地処理層の上に形成させるには、高周波プラズマCVD法を用いるが、この時炭化水素及び水素を含む混合ガスを使用し、反応器内の全圧を100Torrまでの範囲で、炭化水素分圧10Torrまでの範囲で選択して行う。炭化水素としては、メタン、アセチレンが好ましい。

RF電力は、被覆しようとする金属基材の大きさ、形状等に応じて、10w～1,000kwの範囲で選択する。また、この時金属基材の温度は、200～750℃が好ましいが、50～1,000℃の範囲で選択する。

作用

ダイヤモンド状カーボンは、硬度が大きく、化学的に安定であることはよく知られている。したがって、ダイヤモンド状カーボン膜を金属基材の表面に被覆すると、耐摩耗性、耐蝕性が向上する。また、箔状の金属基材に被覆すると、剛性が高くなる。さらに、ダイヤモンド状カーボン膜の持っている光学的特性により、美しい干渉色を呈し、装飾性も向上する。

下地処理層としてCo、またはNiまたはその合金の層を利用すると、その上に生成させたダイヤモンド状カーボンは該金属層と強い固着力を示す。この該金属層とカーボン膜との間の強い固着性の理由は明らかではないが、該金属層表面ではカーボン膜形成に必要な核の生成密度が高くなる為、密着力の高い成膜が可能になるものと推察される。

該金属層の生成は気相法、湿式法のいずれでも可能であるが、製造コスト、基材の熱変形防止などの点から湿式法がより好ましい。

実施例

実施例 1

Ni製の電気カミソリ上刃にCo-Snメッキを施した後に、気相蒸着法により硬質非晶カーボン膜を形成した。この膜の硬度はHv=3,500kg/mm<sup>2</sup>であった。この上刃を使用して実用テスト（髭そりテスト）を行ったところ、Co-Snメッキ処理だけの上刃に比べ、1,000時間使用後の摩耗量は1/5であった。

また、メッキをしないNi製の上刃に直接硬質非晶カーボン膜を形成した場合は、膜を指で擦ると容易に剥離した。

Co-Snメッキ上に形成した硬質非晶カーボン膜は耐摩耗性に優れるだけでなく、該膜の透光性と光の吸収特性の作用により、黄金・赤・青等の色調の混ざった美しい干渉色を呈し装飾性に於いても優れている。

実施例 2

真鍮製のネックレス・ペンダント・ブローチにCo-Snメッキ、Crメッキ、Niメッキをそれぞれ施した後、高周波分解蒸着法により硬質非晶カーボン膜を形成したところ、総て密着性良く真鍮基材に膜形成されていた。色調は、赤、紫・青・緑が混合したもので装飾性に秀でてい

た。

#### 実施例 3

Ti箔（厚み $25\mu\text{m}$ ）の表面にCo-Snメッキ（厚み $2\mu\text{m}$ ）を施した後に、硬質非晶カーボンを約 $5,000\text{\AA}$ の厚みに形成した。密着性は良く爪で軽く引っ掻いた位では剥離しない。この箔を用いた振動板をツイーター部とウーハー部に使用したステレオ・スピーカーは高音域の音色が澄み切っていてS/N比が大きく、ダンピング特性も良い優れた音響特性を示した。

#### 発明の効果

以上説明したように、本発明により、金属の基材（厚

いものから箔のように薄いものまで）の表面に密着性の良いダイヤモンド状カーボン膜を、基材を変形させたり、基材の強度を劣化させたりせず形成させることが可能になった。従って、該カーボン膜の高硬度、高剛性、高耐蝕性、透光性、低比重等の特長を生かして、耐摩耗性、耐蝕性、装飾性が要求される「電気カミソリの刃」、「腕時計枠・バンド」、「腕輪・ブローチ・ネックレス・ペンダント」等に、また音響特性、装飾性が要求されるステレオ・スピーカーの振動板（箔）に利用すると効果的である。